

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. Mai 2001 (17.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/34297 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 27/26, (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10550

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 26. Oktober 2000 (26.10.2000)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
19953546.9 8. November 1999 (08.11.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

Veröffentlicht:

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OOMS, Pieter [NL/DE]; Doerperhofstrasse 16, 47800 Krefeld (DE). HOFMANN, Jörg [DE/DE]; Oldenburger Weg 10, 47829 Krefeld (DE). STEINLEIN, Christian [DE/DE]; Milanstrasse 47, 40882 Ratingen (DE). EHLERS, Stephan [DE/DE]; Pantaleonstrasse 10, 50676 Köln (DE).

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zwei-buchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DOUBLE METAL CYANIDE CATALYSTS FOR PRODUCING POLYETHER POLYOLS

(54) Bezeichnung: DOPPELMETALLCYANID-KATALYSATOREN FÜR DIE HERSTELLUNG VON POLYETHERPOLYOLEN

(57) Abstract: The invention relates to novel double metal cyanide (DMC) catalysts for producing polyether polyols by the polyaddition of alkenyl oxides to starter compounds which have active hydrogen atoms. The catalyst contains a) double metal cyanide compounds, b) organic complex ligands which are different from c) and c) two or more complexing components from the compound classes of functionalised polymers, glycidyl ethers, glycosides, carboxylic acid esters of multivalent alcohols, bile acids or their salts, esters or amides, cyclodextrines, phosphorous compounds, α, β -unsaturated carboxylic acid esters or ionic surface-active or interfacially-active compounds. The inventive catalysts have a significantly increased activity during the polyether polyol production.

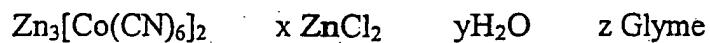
DECT AVAILABLE COPY

4297 A2

5 Die Erfindung betrifft neue Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren für die Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen sind bekannt (siehe 10 z.B. US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 und US-A 5 158 922). Der Einsatz dieser DMC-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen bewirkt insbesondere eine Reduzierung des Anteils an monofunktionellen Polyethern mit endständigen Doppelbindungen, sogenannten Monoolen, im Vergleich zu der konventionellen Herstellung von Polyetherpolyolen mittels Alkali-Katalysatoren, wie 15 Alkalihydroxiden. Die so erhaltenen Polyetherpolyole können zu hochwertigen Polyurethanen (z.B. Elastomere, Schäume, Beschichtungen) verarbeitet werden. DMC-Katalysatoren werden gewöhnlich erhalten, indem man eine wässrige Lösung eines Metallsalzes mit der wässrigen Lösung eines Metallcyanidsalzes in Gegenwart eines organischen Komplexliganden, z.B. eines Ethers, umsetzt. In einer typischen Katalysatorpräparation werden beispielsweise wässrige Lösungen von Zinkchlorid (im Überschuss) und Kaliumhexacyanocobaltat gemischt und anschließend Dimethoxyethan (Glyme) zur gebildeten Suspension gegeben. Nach Filtration und Waschen des Katalysators mit wässriger Glyme-Lösung wird ein aktiver Katalysator der allgemeinen Formel 20

25



erhalten (siehe z.B. EP-A 700 949).

30 Aus JP-A 4 145 123, US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708 und WO 97/40086 sind DMC-Katalysatoren bekannt, die durch Einsatz von tert.-

Polyether (EP-A 700 949, EP-A 761 708, WO 97/40086)) den Anteil an monofunktionellen Polyethers mit endständigen Doppelbindungen bei der Herstellung von Polyetherpolyolen weiter reduzieren. Darüber hinaus wird durch den Einsatz dieser 5 DMC-Katalysatoren die Induktionszeit bei der Polyadditionsreaktion der Alkylenoxide mit entsprechenden Starterverbindungen reduziert und die Katalysatoraktivität erhöht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, weiter verbesserte DMC-Katalysatoren 10 für die Polyaddition von Alkylenoxiden an entsprechende Starterverbindungen zur Verfügung zu stellen, die eine im Hinblick auf die bislang bekannten Katalysatortypen erhöhte Katalysatoraktivität aufweisen. Dies führt durch Verkürzung der Alkoxylierungszeiten zu einer verbesserten Wirtschaftlichkeit des Herstellprozesses von Polyetherpolyolen. Idealerweise kann durch die erhöhte Aktivität der Katalysator 15 dann in so geringen Konzentrationen (25 ppm oder weniger) eingesetzt werden, dass die sehr aufwendige Katalysatorabtrennung aus dem Produkt nicht mehr notwendig ist, und das Produkt direkt zur Polyurethan-Herstellung verwendet werden kann.

Überraschend wurde jetzt gefunden, dass DMC-Katalysatoren, die drei oder mehrere 20 unterschiedliche komplexbildende Komponenten enthalten, bei der Polyetherpolyol-Herstellung stark erhöhte Aktivität besitzen in Vergleich mit Katalysatoren, die nur eine komplexbildende Komponente enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Doppelmetallcyanid (DMC)- 25 Katalysator, enthaltend

- a) eine oder mehrere, vorzugsweise eine Doppelmetallcyanid-Verbindung,
- b) einen oder mehrere, vorzugsweise einen, von c) verschiedenen organischen 30 Komplexliganden, und

Komponenten aus den Verbindungsklassen der funktionalisierten Polymere, ausgewählt aus der Gruppe: Polyether, Polyester, Poly~~o~~onate, Polyalkylen-glykolsorbitanester, Polyalkylen-glykol-glycidylether, Polyacrylamid, Poly-(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylsäure-co-maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvinylmethyl-ether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinyl-pyrrolidon, Poly(N-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol), Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure- und Maleinsäureanhydridcopolymere, Hydroxy-ethylcellulose und Polyacetale, oder der Glycidylether, Glycoside, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole, Gallensäuren oder deren Salze, Ester oder Amide, Cyclodextrine, Phosphorverbindungen, α, β -ungesättigte Carbonsäureester oder 15 ionische oberflächen- bzw. grenzflächenaktive Verbindungen.

In dem erfindungsgemäßen Katalysator können gegebenenfalls d) Wasser, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und/oder e) eines oder mehrere wasserlösliche Metallsalze, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, der Formel (I) $M(X)_n$ aus der Herstellung der Doppelmetallcyanidverbindungen a) enthalten sein. In Formel (I) wird M ausgewählt aus den Metallen Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) und Cr (III). Besonders bevorzugt sind Zn (II), Fe (II), Co (II) und Ni (II). X sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich und ein Anion, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe 20 der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Der Wert für n ist 1, 2 oder 3.

Die in den erfindungsgemäßen Katalysatoren enthaltenen Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) sind die Reaktionsprodukte wasserlöslicher Metallsalze und wasserlöslicher Metallcyanidsalze.

Zur Herstellung von Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) geeignete wasserlösliche Metallsalze besitzen bevorzugt die allgemeine Formel (I) $M(X)_n$, wobei M ausgewählt wird aus den Metallen Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) und Cr (III). Besonders bevorzugt sind Zn (II), Fe (II), Co (II) und Ni (II). Die Anionen X sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich und werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Der Wert für n ist 1, 2 oder 3.

10

Beispiele geeigneter wasserlöslicher Metallsalze sind Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinknitrat, Eisen(II)sulfat, Eisen(II)-bromid, Eisen(II)chlorid, Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)thiocyanat, Nickel(II)chlorid und Nickel(II)nitrat. Es können auch Mischungen verschiedener wasserlöslicher Metallsalze eingesetzt werden.

Zur Herstellung von Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) geeignete wasserlösliche Metallcyanidsalze besitzen bevorzugt die allgemeine Formel (II) $(Y)_a M'(CN)_b (A)_c$, wobei M' ausgewählt wird aus den Metallen Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) und V(V). Besonders bevorzugt wird M' ausgewählt aus den Metallen Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) und Ni(II). Das wasserlösliche Metallcyanidsalz kann eines oder mehrere dieser Metalle enthalten. Die Kationen Y sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, und werden ausgewählt aus der Alkalimetallionen und Erdalkalimetallionen umfassenden Gruppe. Die Anionen A sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, und werden ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Sowohl a als auch b und c sind ganzzahlig, wobei die Werte für a, b und c so gewählt sind, dass die Elektroneutralität des Metallcyanidsalzes gegeben ist; a ist vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4; b ist vorzugsweise 4, 5 oder 6; c besitzt bevorzugt den Wert 0. Beispiele geeigneter wasserlöslicher Metallcyanid-

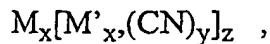
20

25

30

salze sind Kaliumhexacyanocobaltat(III), Kaliumhexacyanoferrat(II), Kaliumhexacyanoferat(III), Calciumhexacyanocobaltat(III) und Lithiumhexacyanocobaltat(III).

5 Bevorzugte Doppelmetallcyanid-Verbindungen a), die in den erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten sind, sind Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



10 worin M wie in Formel (I) und

10 M' wie in Formel (II) definiert ist, und

x, x', y und z ganzzahlig und so gewählt sind, dass die Elektroneutralität der Doppelmetallcyanidverbindung gegeben ist.

Vorzugsweise ist

15 x = 3, x' = 1, y = 6 und z = 2,

M = Zn(II), Fe(II), Co(II) oder Ni(II) und

M' = Co(III), Fe(III), Cr(III) oder Ir(III).

20 Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanidverbindungen a) sind Zinkhexacyanocobaltat(III), Zinkhexacyanoiridat(III), Zinkhexacyanoferrat(III) und Cobalt(II)hexacyanocobaltat(III). Weitere Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanid-Verbindungen sind z.B. US-A 5 158 922 zu entnehmen. Besonders bevorzugt verwendet wird Zinkhexacyanocobaltat(III).

25 Die in den erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthaltenen organischen Komplexliganden b) sind im Prinzip bekannt und ausführlich im Stand der Technik beschrieben (beispielsweise in US-A 5 158 922, US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849, EP-A 700 949, EP-A 761 708, JP-A 4 145 123, US-A 5 470 813, EP-A 743 093 und WO 97/40086). Bevorzugte organische Komplexliganden sind wasserlösliche, organische Verbindungen mit Heteroatomen, wie Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel, die mit der Doppelmetallcyanid-Verbindung a) Kom-

5 plexe bilden können. Geeignete organische Komplexliganden sind z.B. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Ester, Amide, Harnstoffe, Nitrile, Sulfide und deren Mischungen. Bevorzugte organische Komplexliganden sind wasserlösliche aliphatische Alkohole, wie Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, iso-Butanol, sek.-Butanol und tert.-Butanol. Besonders bevorzugt ist tert.-Butanol.

Der organische Komplexligand wird entweder während der Katalysatorpräparation zugegeben oder unmittelbar nach der Ausfällung der Doppelmetallcyanidverbindung

a). Gewöhnlich wird der organische Komplexligand im Überschuß eingesetzt.

10

Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten die Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) in Mengen von 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators, und die organischen Komplexliganden b) in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die 15 Menge des fertigen Katalysators. Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten üblicherweise 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators, einer Mischung zweier oder mehrerer komplexbildender Komponenten c).

20

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignete komplexbildende Komponenten c) sind die zuvor genannten funktionalisierten Polymere, Glycidylether, Glycoside, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole, Gallensäuren oder deren Salze, Ester oder Amide, Cyclodextrine, Phosphorverbindungen, α, β -ungesättigte Carbonsäureester oder ionische oberflächen- bzw. grenzflächenaktive Verbindungen.

25

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignete funktionalisierte Polymere sind im Prinzip bekannt und ausführlich beschrieben in EP-A 700 949, WO 97/40086, WO 98/16310, und den deutschen Patentanmeldungen 197 45 120.9, 197 57 574.9, 198 10 269.0, 198 34 573.9 und 198 42 382.9. Geeignete funktionalisierte Polymere sind z.B. Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolglycidylether, Polyacrylamid, Poly(acrylamid-co-acryl-

30

säure), Polyacrylsäure, Poly(acrylsäure-co-maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvinylmethylether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol),
5 Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure- und Maleinsäureanhydridcopolymeren, Hydroxyethylcellulose und Polyacetale.

Bevorzugt eingesetzte funktionalisierte Polymere sind Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester und Polyalkylenglykolglycidylether.

10

Bevorzugt eingesetzte Polyether sind Polyetherpolyole mit Hydroxyfunktionalitäten von 1 bis 8, besonders bevorzugt von 1 bis 3, und zahlenmittleren Molekulargewichten zwischen 150 und 10^7 , besonders bevorzugt zwischen 200 und $5 \cdot 10^4$. Sie werden in der Regel durch Ringöffnungspolymerisation von Epoxiden in Gegenwart entsprechender aktiver Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen unter basischer, saurer oder koordinativer Katalyse (z.B. DMC-Katalyse) erhalten. Geeignete Polyetherpolyole sind z.B. Poly(oxypropylen)polyole, Poly(oxyethylen)polyole, EO-getippte Poly(oxypropylen)polyole, gemischte EO/PO-Polyole, Butylenoxid-Polymere, Butylenoxidcopolymere mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und
15 Poly(oxytetramethylen)glykole
20

Bevorzugt eingesetzte Polyester sind Hydroxy-Endgruppen aufweisende lineare und teilverzweigte Polyester mit mittleren Molmassen unterhalb 10000, die in der deutschen Patentanmeldung 197 45 120.9 genauer beschrieben sind. Besonders bevorzugt eingesetzt werden Polyester mit mittleren Molmassen von 400 bis 6000 und OH-Zahlen von 28 bis 300 mg KOH/g, die für die Herstellung von Polyurethanen geeignet sind. Geeignete Polyester sind z.B. Poly(ethylenglykol-adipat), Poly(diethylenglykol-adipat), Poly(dipropylenglykol-adipat), mit Trimethylolpropan verzweigtes Poly(diethylenglykol-adipat) oder Poly(tetramethylenglykol-adipat).

25
30

Bevorzugt eingesetzte Polycarbonate sind Hydroxy-Endgruppen aufweisende aliphatische Polycarbonate mit mittleren Molmassen unterhalb 12000, die in der deutschen Patentanmeldung 197 57 574.9 genauer beschrieben sind. Besonders bevorzugt eingesetzt werden aliphatische Polycarbonat-Diole mit mittleren Molmassen von 400 bis 6000. Geeignete Polycarbonat-Diole sind z.B. Poly(1,6-hexandiol)carbonat, Poly(diethylenglykol)carbonat, Poly(dipropylenglykol)-carbonat, Poly(triethylenglykol)carbonat, Poly(1,4-bishydroxymethylcyclohexan)-carbonat, Poly(1,4-butandiol)-carbonat oder Poly(propylenglykol)carbonat.

10 Bevorzugt eingesetzte Polyalkylenglykolsorbitanester sind Polyethylenglykolsorbitanester (Polysorbate), die der deutschen Patentanmeldung 198 42 382.9 genauer beschrieben sind. Besonders bevorzugt sind Polyethylenglykolsorbitanmono-, -di- und -triester von Fettsäuren mit 6 bis 18 C-Atomen und 2 bis 40 Mol Ethylenoxid.

15 Bevorzugt eingesetzte Polyalkylenglykolglycidylether sind Mono- und Diglycidylether von Polypropylenglykol und Polyethylenglykol, die in der deutschen Patentanmeldung 198 34 573.9 genauer beschrieben sind.

20 Weiterhin bevorzugt für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignet (Komponente c)) sind Glycidylether von monomeren oder polymeren (mit mindestens zwei Monomereinheiten) aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen, mono-, di-, tri-, tetra- oder polyfunktionellen Alkoholen.

25 Bevorzugt sind Glycidylether von mono-, di-, tri-, tetra- oder polyfunktionellen aliphatischen Alkoholen wie Butanol, Hexanol, Octanol, Decanol, Dodecanol, Tetradecanol, Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol, 1,2,3-Propantriol, 1,6-Hexandiol, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan, Tetrakis(hydroxymethyl)methan, Sorbit, Polyethylenglykol und Polypropylenglykol, wobei sowohl Mono-, Di-, Tri-, Tetra- als auch 30 Polyether in Frage kommen.

Besonders bevorzugt eingesetzt werden Mono- oder Diglycidylether von Butanol, Hexanol, Octanol, Decanol, Dodecanol, Ethanol oder 1,4-Butandiol sowie Polypropylenglykol oder Polyethylenglykol, insbesondere mit Polymerisationsgraden von 2 bis 1000 Monomereinheiten.

5

Die Glycidylether werden in der Regel durch Reaktion von mono-, di-, tri-, tetra- oder polyfunktionellen Alkoholen mit Epichlorhydrin in Gegenwart einer Lewis-Säure wie beispielsweise Zinntetrachlorid oder Bortrifluorid zu den entsprechenden Chlorhydrinen und anschließende Dehydrohalogenierung mit Base (z.B. Natriumhydroxid) erhalten.

10

Methoden zur Herstellung von Glycidylethern sind allgemein gut bekannt und beispielsweise ausführlich beschrieben in "Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology", Band 9, 4. Auflage, 1994, S. 739 ff. und "Ullmann, Encyclopedia of Industrial Chemistry", Band A9, 5. Auflage, Weinheim/New York, 1987, S. 552.

15

Der zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators verwendete Glycidylether kann im fertigen Katalysator in der ursprünglich eingesetzten Form vorliegen oder auch in chemisch veränderter, z.B. hydrolysierte Form.

20

Geeignete Glycoside für Komponente c) sind Verbindungen aufgebaut aus Kohlenhydraten (Zuckern) und Nichtzuckern (Aglykone), in denen das Aglykon durch ein Sauerstoff-Atom über eine glykosidische Bindung mit einem Halbacetal-C-Atom des Kohlenhydrats zum Vollacetal gebunden ist.

25

Als Zuckerkomponente geeignet sind Monosaccharide wie Glucose, Galactose, Mannose, Fructose, Arabinose, Xylose oder Ribose, Disaccharide wie Saccharose oder Maltose und Oligo- oder Polysaccharide wie Stärke.

Als Nichtzuckerkomponente kommen C₁-C₃₀-Kohlenwasserstoffreste wie Aryl-, Aralkyl- und Alkylreste, bevorzugt Aralkyl- und Alkylreste, besonders bevorzugt Alkylreste mit 1 bis 30 C-Atomen in Frage.

5 Bevorzugt eingesetzte Glycoside sind die sogenannten Alkylpolyglycoside, die in der Regel durch Reaktion von Kohlenhydraten mit Alkoholen wie Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol oder durch Umacetalisierung von kurzkettigen Alkylglycosiden mit Fettalkoholen mit 8 bis 20 C-Atomen in Gegenwart von Säuren erhalten werden.

10 Besonders bevorzugt sind Alkylpolyglycoside mit Glucose als wiederkehrender Einheit in der Kette, mit Alkylkettenlängen von C₈ bis C₁₆ und mittleren Polymerisationsgraden zwischen 1 und 2.

15 Methoden zur Herstellung von Glycosiden sind allgemein gut bekannt und beispielsweise ausführlich beschrieben in "Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology", Band 4, 4. Auflage, 1992, S. 916 ff.; "Römpf, Lexikon Chemie", Band 2, 10. Auflage, Stuttgart/New York, 1996 S.1581 ff.; Angewandte Chemie 110, S. 1394-1412 (1998).

20 Geeignete Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole sind z.B. Ester von C₂-C₃₀-Carbonsäuren mit aliphatischen oder alicyclischen Alkoholen mit zwei oder mehr Hydroxylgruppen pro Molekül wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2,3-Propantriol (Glycerin), 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Butantriol, 1,6-Hexandiol, 1,1,1-Trimethylolethan, 1,1,1-Trimethylol-propan, Pentaerythrit, Kohlenhydraten (Zuckern) oder Zuckeralkohole wie Sorbit oder Sorbitan. Als Zucker geeignet sind Monosaccharide wie Glucose, Galactose, Mannose, Fructose, Arabinose, Xylose oder Ribose, Disaccharide wie Saccharose oder Maltose und Oligo- oder Polysaccharide wie Stärke.

25

30

Als Carbonsäurekomponente kommen z.B. in Frage C₂-C₃₀-Carbonsäuren wie Aryl-, Aralkyl- und Alkylcarbonsäuren, bevorzugt Aralkyl- und Alkylcarbonsäuren, besonders bevorzugt Alkylcarbonsäuren wie Essigsäure, Buttersäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure.

5

Bevorzugt eingesetzte Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole sind Ester von 1,2,3-Propantriol (Glycerin), 1,1,1-Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Maltose oder Sorbitan mit C₂-C₁₈-Alkylcarbonsäuren.

10

Besonders bevorzugte Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole sind Mono-, Di-, Tri- oder Tetraester von 1,2,3-Propantriol (Glycerin), Pentaerythrit oder Sorbitan mit C₂-C₁₈-Alkylcarbonsäuren.

15

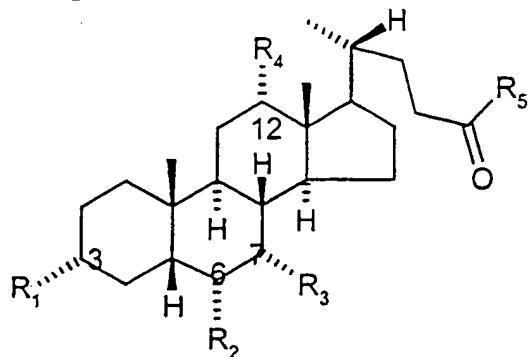
Methoden zur Herstellung von Carbonsäureestern mehrwertiger Alkohole oder deren Isolierung aus Fetten sind allgemein gut bekannt und beispielsweise ausführlich beschrieben in "Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology", Band 9, 3. Auflage, 1980, S. 795 ff.; "Römpf, Lexikon Chemie", 8. Auflage, Stuttgart/New York, 1981; "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Volume A10, 5 th Edition, 1987, S. 173 bis 218.

20

Geeignete Gallensäuren für Komponente c) sind C₂₄-Steroid-Carbonsäuren, die Abbauprodukte des Cholesterins sind, und die sich im allgemeinen von der 5 β -Cholan-24-säure durch Einführung α -ständiger Hydroxy-Gruppen an C-3, C-6, C-7 und C-12 ableiten.

25

Bevorzugte Gallensäuren besitzen die allgemeine Formel



wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 unabhängig voneinander H oder OH und R_5 OH, $NH-CH_2-COOH$, $NH-CH_2-CH_2-SO_3H$, $NH-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_2-CH_2-CHOH-CH_2-SO_3^-$ oder $NH-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_2-(CH_2)_3-SO_3^-$ bedeuten.

Geeignet sind die freien Säuren oder deren Salze, bevorzugt Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, sowie deren Ester, bevorzugt mit Alkylresten mit 1 bis 30 C-Atomen, und deren Amide, bevorzugt mit Alkylresten oder Sulfoalkyl-, Sulfoalkylaminoalkyl-, Sulfohydroxyalkylaminoalkyl- und Carboxyalkylresten in der Säure- oder Salzform.

Beispiele geeigneter Gallensäuren oder deren Salze, Ester oder Amide sind Cholsäure ($3\alpha,7\alpha,12\alpha$ -Trihydroxy- 5β -cholan-24-säure; $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = OH$, $R_2 = H$), Cholsäurenatriumsalz (Natriumcholat), Lithiumcholat, Kaliumcholat, Glykolcholsäure ($3\alpha,7\alpha,12\alpha$ -Trihydroxy- 5β -cholan-24-säure-N-[carboxymethyl]amid; $R_1 = R_3 = R_4 = OH$, $R_2 = H$, $R_5 = NH-CH_2-COOH$), Natriumglykocholat, Taurocholsäure ($3\alpha,7\alpha,12\alpha$ -Trihydroxy- 5β -cholan-24-säure-N-[2-sulfoethyl]amid; $R_1 = R_3 = R_4 = OH$, $R_2 = H$, $R_5 = NH-CH_2-CH_2-SO_3H$), Natriumtaurocholat, Desoxycholsäure ($3\alpha,12\alpha$ -Dihydroxy- 5β -cholan-24-säure; $R_1 = R_4 = R_5 = OH$, $R_2 = R_3 = H$), Natriumdesoxycholat, Kaliumdesoxycholat, Lithiumdesoxycholat, Glykodesoxycholsäure ($3\alpha,12\alpha$ -Dihydroxy- 5β -cholan-24-säure-N-[carboxymethyl]amid; $R_1 = R_4 = OH$, $R_2 = R_3 = H$, $R_5 = NH-CH_2-COOH$), Natriumglykodesoxycholat, Taurodesoxycholsäure ($3\alpha,12\alpha$ -Dihydroxy- 5β -cholan-24-säure-N-[2-sulfoethyl]amid; $R_1 = R_4 = OH$, $R_2 = R_3 = H$, $R_5 = NH-CH_2-CH_2-SO_3H$), Natriumtauro-

desoxycholat, Chenodesoxycholsäure (3 α ,7 α -Dihydroxy-5 β -cholan-24-säure; R₁ = R₃ = R₅ = O, R₂ = R₄ = H), Natriumchenodesoxycholat, Glykochenodesoxycholsäure (3 α ,7 α -Dihydroxy-5 β -cholan-24-säure-N-[carboxymethyl]amid; R₁ = R₃ = OH, R₂ = R₄ = H, R₅ = NH-CH₂-COOH), Natriumglykochenodesoxycholat, Taurochenodesoxycholsäure (3 α ,7 α -Dihydroxy-5 β -cholan-24-säure-N-[2-sulfoethyl]amid; R₁ = R₃ = OH, R₂ = R₄ = H, R₅ = NH-CH₂-CH₂-SO₃H), Natriumtaurochenodesoxycholat, Lithocholsäure (3 α -Hydroxy-5 β -cholan-24-säure; R₁ = R₅ = OH, R₂ = R₃ = R₄ = H), Natriumlithocholat, Kaliumlithocholat, Hyocholsäure (3 α ,6 α ,7 α -Trihydroxy-5 β -cholan-24-säure; R₁ = R₂ = R₃ = R₅ = OH, R₄ = H), Natriumhyocholat, Lithiumhyocholat, Kaliumhyocholat, Hyodesoxycholsäure (3 α ,6 α -Dihydroxy-5 β -cholan-24-säure; R₁ = R₂ = R₅ = OH; R₃ = R₄ = H), Natriumhyodesoxycholat, Lithiumhyodesoxycholat, Kaliumhyodesoxycholat, Cholsäuremethylester, Cholsäureethylester, Desoxycholsäureethylester und Hyocholsäuremethylester.

15 Besonders bevorzugt eingesetzt werden die Natrium-, Lithium- oder Kaliumsalze oder die Methyl- oder Ethylester der Cholsäure, Glykocholsäure, Taurocholsäure, Desoxycholsäure, Glykodesoxycholsäure, Taurodesoxycholsäure, Chenodesoxycholsäure, Glykochenodesoxycholsäure, Taurochenodesoxycholsäure, Lithocholsäure, Hyocholsäure, Hyodesoxycholsäure oder deren Gemische.

20 Weiter geeignet sind Gallensäuren wie Ursocholsäure (3 α , 7 β , 12 α -Trihydroxy-5 β -cholan-24-säure), Ursodesoxycholsäure (3 α ,7 β -Dihydroxy-5 β -cholan-24-säure), 7-Oxolithocholsäure (3 α -Hydroxy-7-oxo-5 β -cholan-24-säure), Lithocholsäure-3-sulfat (3 α -Hydroxy-5 β -cholan-24-säure-3-sulfat), nor-Cholsäure und bisnor-Cholsäure, oder deren Salze, Ester oder Amide.

25 Die Gallensäuren und deren Salze, Ester oder Amide sind allgemein gut bekannt und z.B. ausführlich beschrieben in Nachr. Chem. Tech. Lab. 43 (1995) 1047, Setchell et al.: "The Bile Acids", Bd. 4, Plenum, New York 1998 und "Römpf, Lexikon Naturstoffe", Stuttgart, New York 1997, S. 248ff.

Geeignete Cyclodextrine für Komponente c) sind z.B. unsubstituierte Cyclodextrine oder deren Ester-, ~~alkyl~~ether-, Hydroxyalkylether-, Alkoxyca~~ryl~~alkylether- und Carboxyalkyletherderivate oder deren Salze.

5 Cyclodextrine sind Cyclohexa-, Cyclohepta- oder Cyclooctaamylosen mit 6, 7 oder 8 1,4-verknüpften Glucose-Einheiten, die beim Abbau von Stärke durch *Bacillus macerans* oder *Bacillus circulans* unter Einwirkung von Cyclodextringlycosyltransferase entstehen, wie beispielsweise α -, β -, γ - oder δ -Cyclodextrin.

10 Für die Cyclodextrinester als Carbonsäurekomponente geeignet sind Aryl-, Aralkyl- und Alkylcarbonsäuren mit 2 bis 30 C-Atomen, bevorzugt 2 bis 24 C-Atomen, besonders bevorzugt 2 bis 20 C-Atomen, bevorzugt Aralkyl- und Alkylcarbonsäuren, besonders bevorzugt Alkylcarbonsäuren.

15 Als Alkylkomponente für die Cyclodextrinalkylether, -hydroxyalkylether, alkoxy-carbonylalkylether und -carboxyalkylether kommen lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 30 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 24 C-Atomen, besonders bevorzugt 1 bis 20 C-Atomen in Frage.

20 Bevorzugt eingesetzte Cyclodextrine sind α -, β - und γ -Cyclodextrine und deren Mono-, Di- und Triether, Mono-, Di- und Triester oder Monoester/diether, die in der Regel durch Veretherung von α -, β - und γ -Cyclodextrinen mit Alkylierungsmitteln wie beispielsweise Dimethylsulfat oder Alkylhalogeniden mit 1 bis 30 C-Atomen wie beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octylchlorid, -bromid oder -jodid und/oder Veresterung mit Essigsäure oder Bernsteinsäure in Gegenwart von Säuren erhalten werden.

25 Besonders bevorzugt sind Methyl- α -cyclodextrin, Methyl- β -cyclodextrin, Methyl- γ -cyclodextrin, Ethyl- β -cyclodextrin, Butyl- α -cyclodextrin, Butyl- β -cyclodextrin, Butyl- γ -cyclodextrin, 2,6-Dimethyl- α -cyclodextrin, 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin, 30 2,6-Dimethyl- γ -cyclodextrin, 2,6-Diethyl- β -cyclodextrin, 2,6-Dibutyl- β -cyclodextrin,

2,3,6-Trimethyl- α -cyclodextrin, 2,3,6-Trimethyl- β -cyclodextrin, 2,3,6-Trimethyl- γ -cyclodextrin, 2,6-Trioctyl- α -cyclodextrin, 2,3,6-Trioctyl- β -cyclodextrin, 2,3,6-Triacetyl- α -cyclodextrin, 2,3,6-Triacetyl- β -cyclodextrin, 2,3,6-Triacetyl- γ -cyclodextrin, (2-Hydroxy)propyl- α -cyclodextrin, (2-Hydroxy)propyl- β -cyclodextrin, (2-Hydroxy)-propyl- γ -cyclodextrin, teilweise oder vollständig acetyliertes und succinyliertes α -, β - oder γ -Cyclodextrin, 2,6-Dimethyl-3-acetyl- β -cyclodextrin oder 2,6-Dibutyl-3-acetyl- β -cyclodextrin.

Methoden zur Herstellung von Cyclodextrinen sind allgemein gut bekannt und
10 beispielsweise ausführlich beschrieben in "Römpf, Lexikon Chemie", 10. Auflage,
Stuttgart/New York 1997, S.845 ff und Chemical Reviews 98 (1998) 1743.

Als für Komponente c) des erfindungsgemäßen Katalysators geeignete Phosphorverbindungen sind organische Phosphate wie beispielsweise Mono-, Di- oder Triester von Phosphorsäure, Mono-, Di-, Tri- oder Tetraester von Pyrophosphorsäure und Mono-, Di-, Tri-, Tetra- oder Polyester von Polyphosphorsäure und Alkoholen mit 1 bis 30 C-Atomen.

Geeignete organische Phosphite sind Mono-, Di- oder Triester von Phosphorigsäure
20 und Alkoholen mit 1 bis 30 C-Atomen.

Als für Komponente c) geeignete organische Phosphonate sind z.B. Mono- oder Diester von Phosphonsäure, Alkylphosphonsäuren, Arylphosphonsäuren, Alkoxy-carbonylalkylphosphonsäuren, Alkoxy-carbonylphosphonsäuren, Cyanalkylphosphonsäuren und Cyanphosphonsäuren oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetraester von Alkyldiphosphonsäuren und Alkoholen mit 1 bis 30 C-Atomen.

Weiterhin als für Komponente c) geeignete Phosphonite sind Diester von Phosphonigsäure oder Arylphosphonigsäure und Alkoholen mit 1 bis 30 C-Atomen.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren (Komponente c)) geeignete Phosphinae sind Ester von Phosphinsäure, Alkylphosphinsäuren, Dialkylphosphinsäuren oder Arylphosphinsäuren und Alkoholen mit 1 bis 30 C-Atomen.

5 Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren (Komponente c)) geeignete Phosphinito sind Ester von Alkylphosphinigsäure, Dialkylphosphinigsäure oder Arylphosphinigsäure und Alkoholen mit 1 bis 30 C-Atomen.

10 Als Alkoholkomponente geeignet sind ein- oder mehrwertige Aryl-, Aralkyl-, Alkoxyalkyl- und Alkylalkohole mit 1 bis 30 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 24 C-Atomen, besonders bevorzugt 1 bis 20 C-Atomen, bevorzugt Aralkyl-, Alkoxyalkyl- und Alkylalkohole, besonders bevorzugt Alkoxyalkyl- und Alkylalkohole.

15 Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren eingesetzten organischen Phosphate, Phosphite, Phosphonate, Phosphonite, Phosphinate oder Phosphinito werden in der Regel durch Umsetzung von Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Polyphosphorsäuren, Phosphonsäure, Alkylphosphonsäuren, Arylphosphonsäuren, Alkoxy carbonylalkylphosphonsäuren, Alkoxy carbonylphosphonsäuren, Cyanalkylphosphonsäuren, Cyanphosphonsäure, Alkyldiphosphonsäuren, Phosphonigsäure, Phosphorigsäure, Phosphinsäure, Phosphinigsäure oder deren Halogenderivaten oder Phosphoroxiden mit Hydroxyverbindungen mit 1 bis 30 C-Atomen wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hexanol, 2-Ethylhexanol, Heptanol, Octanol, Nonanol, Dekanol, Dodekanol, Tridekanol, Tetradekanol, Pentadekanol, Hexadekanol, Heptadekanol, Octadekanol, Nonadekanol, Methoxymethanol, Ethoxymethanol, 25 Propoxymethanol, Butoxymethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-Propoxyethanol, 2-Butoxyethanol, Phenol, Hydroxyessigsäureethylester, Hydroxyessigsäurepropylester, Hydroxypropionsäureethylester, Hydroxypropionsäurepropylester, 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,2,3-Trihydroxypropan, 1,1,1-Trimethylolpropan oder Pentaerythrit erhalten.

Bevorzugt sind Phosphorsäuretriethylester, Phosphorsäuretributylester, Phosphorsäuretriocylester, Phosphorsäuretris(2-ethylhexyl)ester, Phosphorsäuretris-(2-butoxyethyl)ester, Butylphosphonsäuredibutylester, Phenylphosphonsäuredioctylester, Phosphonoameisensäuretriethylester, Phosphonoessigsäuretrimethylester, Phosphonoessigsäuretriethylester, 2-Phosphonopropionsäuretrimethylester, 2-Phosphonopropionsäuretriethylester, 2-Phosphonopropionsäuretrisopropylester, 2-Phosphonopropionsäuretributylester, 3-Phosphonopropionsäuretriethylester, Tributylphosphit, Trilaurylphosphit, Tris-(3-ethyloxethanyl-3-methyl)phosphit und Heptakis-(dipropylene-glykol)phosphit.

10

Methoden zur Herstellung von Phosphorsäure-, Phosphorigsäure-, Phosphonsäure-, Phosphonigsäure-, Phosphinsäure- und Phosphinigsäureestern sind bekannt und ausführlich beschrieben in Kirk-Othmer: "Encyclopedia of Chemical Technology", Band 18, 4. Auflage, 1996, S. 737 ff.; "Römpf, Lexikon Chemie", Band 4, 10. Auflage, Stuttgart/New York, 1998, S. 3280 ff.; "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Band A19, 5. Auflage, 1991, S. 545 ff., "Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie", Band XII/1 und XII/2, Stuttgart 1963/1964.

20 Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren (Komponente c)) geeignete α, β -ungesättigte Carbonsäureester sind z.B. Mono-, Di-, Tri- oder Polyester von Acrylsäure und Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl und Alkoxycarbonylalkylacrylsäuren mit Alkoholen mit 1 bis 30 C-Atomen oder Polyetherpolyolen.

25 Als Alkoholkomponente geeignet sind ein-, zwei-, drei- oder mehrwertige Aryl-, Aralkyl-, Alkoxyalkyl- und Alkylalkohole mit 1 bis 30 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 24 C-Atomen, besonders bevorzugt 1 bis 20 C-Atomen, bevorzugt Aralkyl-, Alkoxyalkyl- und Alkylalkohole, besonders bevorzugt Alkoxyalkyl- und Alkylalkohole.

30 Weiterhin geeignet als Alkoholkomponente sind Polyalkylenglykole und Polyalkylenlykolether, bevorzugt Polypropylenglykole und Polyethylenglykole oder deren

Ether mit Molekulargewichten von 200 bis 10000, bevorzugt 300 bis 9000, besonders bevorzugt 4000 bis 8000.

Als α,β -ungesättigte Carbonsäuren kommen Acrylsäure und Alkyl-, Alkoxy- und Alkoxy carbonylalkylacrylsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen wie 2-Methylacrylsäure (Methacrylsäure), 3-Methylacrylsäure (Crotonsäure), trans-2,3-Dimethylacrylsäure (Tiglinsäure), 3,3-Dimethylacrylsäure (Seneciosäure) oder 3-Methoxyacrylsäure, bevorzugt Acrylsäure, 2-Methylacrylsäure, 3-Methylacrylsäure und 3-Methoxyacrylsäure, besonders bevorzugt Acrylsäure und 2-Methylacrylsäure infrage.

10

Die zur Herstellung der erfundungsgemäßen Katalysatoren eingesetzten α,β -ungesättigten Carbonsäureester werden in der Regel durch Veresterung von Mono-, Di-, Tri-, Tetra- oder Polyhydroxyverbindungen mit 1 bis 30 C-Atomen wie Methanol, Ethanol, Ethandiol (Ethylenglykol), 1-Propanol, 2-Propanol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2,3-Propantriol (Glycerin), Butanol, 2-Butanol, i-Butanol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,2,3-Butantriol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, 1-Nonanol, 1-Dekanol, 1-Dodekanol, 1-Tridekanol, 1-Tetradekanol, 1-Hexadekanol, 1-Heptadekanol, 9-Oktadekanol, 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan, Pentaerythrit, Methoxymethanol, Ethoxymethanol, Propoxymethanol, Butoxymethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-Propoxymethanol, 2-Butoxyethanol, Hydroxyessigsäuremethylester, Hydroxyessigsäureethylester, Hydroxyessigsäurepropylester, Hydroxypropionsäuremethylester, Hydroxypropionsäureethylester, Hydroxypropionsäurepropylester oder Polyetherpolyolen wie Polyethylenglykolen und Polypropylenglykolen mit den entsprechenden α,β -ungesättigten Carbonsäuren gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren erhalten.

15

20

25

30

Bevorzugt sind Mono-, Di- und Triester von Acrylsäure und Methacrylsäure mit Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,3-Propantriol, 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan, 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propanethoxylaten, 1,1,1-Tris-(hydroxymethyl)-propan-propoxylaten, Polyethylenglykolen und Polypropylenglykolen.

Besonders bevorzugte α,β -ungesättigte Carbonsäureester sind Polyethylenlykohacrylsäureester, Polyethylenlykoldiacrylsäureester, Polyethylenlykoltmethacrylsäureester, Polyethylenlykoldimethacrylsäureester, Polypropylenglykolacrylsäureester, Polypropylenglykoldiacrylsäureester, Polypropylenglykolmethacrylsäureester, Polypropylenglykoldimethacrylsäureester, 1,2,3-Propantrioldiacrylsäureester, 1,2,3-Propantrioldimethacrylsäureester, 1,2,3-Propantrioleiacrylsäureester, 1,2,3-Propantriol-1,3-(2-hydroxypropoxylat)diacrylsäureester, 1,2,3-Propantriolpropoxylat-triacrylsäureester, 1,4-Butandiolacrylsäureester, 1,4-Butandioldimethacrylsäureester, 1,6-Hexandioldiacrylsäureester, 2-Hydroxypropylmethacrylsäureester, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propantriacrylsäureester, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan-ethoxylat-triacrylsäureester, 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan-propoxylat-triacrylsäureester oder 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)propan-propoxylat-trimethacrylsäureester.

15

Methoden zur Herstellung von α,β -ungesättigten Carbonsäureestern sind allgemein gut bekannt und beispielsweise ausführlich beschrieben in "Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology", Band 18, 4. Auflage, 1996, S. 737ff.; "Römpf, Lexikon Chemie", Band 4, 10. Auflage, Stuttgart/New York 1998, S. 3286ff.; "Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry", Band A19, 5. Auflage, 1991, S. 545ff., "Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Band XII/1 und XII/2, Stuttgart 1963/1964.

Strukturelles Merkmal der zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeigneten ionischen oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Verbindungen ist ihr amphiphiler Molekülaufbau, d.h. sie enthalten mindestens eine hydrophile ionische Gruppe (bzw. einen hydrophilen ionischen Molekülteil) und mindestens eine hydrophobe Gruppe (bzw. einen hydrophoben Molekülteil). Beispiele für derartige ionische oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Verbindungen finden sich in der Gruppe der Tenside, Seifen, Emulgatoren, Detergentien und Dispergiermittel.

Die hydrophilen ionischen Gruppen können anionischer, kationischer oder zwitterionischer (amphoter) Natur sein. Beispiele anionischer Gruppen sind Carboxylat-, Sulfonat-, Sulfat-, Thiosulfat-, Phosphonat-, Phosphinat-, Phosphat- oder Dithiophosphatgruppen. Beispiele kationischer Gruppen sind Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfoniumgruppen. Beispiele zwitterionischer Gruppen sind Betain-, Sulfobetain- oder Aminoxidgruppen.

Die hydrophoben Gruppen sind bevorzugt C₂-C₅₀-Kohlenwasserstoffreste wie Aryl-, Aralkyl- und Alkylreste. Es sind aber auch Fluoroalkyl-, Silaalkyl-, Thiaalkyl- oder 10 Oxaalkylgruppen geeignet.

Beispiele geeigneter Verbindungsklassen mit hydrophilen anionischen Gruppen sind Carboxylate wie Alkylcarboxylate (Seifen), Ethercarboxylate (carboxymethylierte Ethoxylate), Polycarboxylate wie Malonate und Succinate, Gallensäuresalze, z.B. 15 Gallensäureamide mit Sulfoalkyl- und Carboxyalkylresten in der Salzform, Aminosäurederivate wie Sarcoside (Alkanolysarcosinate), Sulfonamidocarboxylate, Sulfate wie Alkylsulfate, Ethersulfate, z.B. Fettalkoholethersulfate, Arylethersulfate oder Amidoethersulfate, sulfatierte Carboxylate, sulfatierte Carbonsäureglyceride, sulfatierte Carbonsäureester, sulfatierte Carbonsäureamide, Sulfonate, z.B. Alkyl-, Aryl- und 20 Alkylarylsulfonate, sulfonierte Carboxylate, sulfonierte Carbonsäureester, sulfonierte Carbonsäureamide, Carboxylestersulfonate wie α -Sulfofettsäureester, Carboxyamidsulfonate, Sulfobernsteinsäureester, Ethersulfonate, Thiosulfate, Phosphate, z.B. Alkylphosphate oder Glycerinphosphate, Phosphonate, Phosphinate und Dithiophosphate.

Beispiele geeigneter Verbindungsklassen mit hydrophilen kationischen Gruppen sind primäre, sekundäre, tertiäre und quarternäre Ammoniumsalze mit Alkyl-, Aryl- und 25 Aralkylresten, alkoxylierte Ammoniumsalze, quarternäre Ammoniumester, Benzylammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Thiazoliniumsalze, Salze von Aminoxiden, Sulfoniumsalze, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze und Tropyliumsalze.

Beispiele geeigneter Verbindungsklassen mit hydrophiler zu ionischer (amphoterer) Gruppe sind Aminoxide, Imidazoliniumderivate wie Imidazoliniumcarboxylate, Betaine, z.B. Alkyl- und Amidopropylbetaine, Sulfobetaine, Aminocarbonsäuren und Phospholipide, z.B. Phosphatidylcholin (Lecithin).

5 Natürlich können die ionischen oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Verbindungen auch mehrere hydrophile (anionische und/oder kationische und/oder zwitterionische) Gruppen oder Molekülteile enthalten.

10 Die zur Herstellung der erfundungsgemäßen Katalysatoren geeigneten ionischen oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Verbindungen sind allgemein gut bekannt und z.B. ausführlich beschrieben in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th Edition, Vol. A25, S. 747-817, VCH, Weinheim, 1994, "Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology", 4th Edition, Vol. 23, S. 477-541, John Wiley & Sons, New York, 1997, "Tensid-Taschenbuch", 2. Aufl., H. Stache (Hrsg.), Carl Hanser Verlag, München, 1982, "Surfactant Science Series", Vol. 1-74, M. J. Schick (Consulting Editor), Marcel Decker, New York, 1967-1998, "Methods in Enzymology", Vol. 182, M.P. Deutscher (Ed.), S.239-253, Academic Press, San 15 Diego, 1990.

20 Die Analyse der Katalysatorzusammensetzung erfolgt üblicherweise mittels Elementaranalyse, Thermogravimetrie oder extraktiver Entfernung der komplexbildenden Komponenten mit anschliessender gravimetrischer Bestimmung.

25 Die erfundungsgemäßen Katalysatoren können kristallin, teilkristallin oder amorph sein. Die Analyse der Kristallinität erfolgt üblicherweise durch Pulverröntgendiffraktometrie.

30 Bevorzugt sind besonders erfundungsgemäße Katalysatoren enthaltend

- a) Zinkhexacyanocobaltat (III),
- b) tert.-Butanol d
- c) zwei oder mehrere komplexbildende Komponenten der vorgenannten Art.

5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren erfolgt üblicherweise in wässriger Lösung durch Umsetzung von Metallsalzen, insbesondere der Formel (I), mit Metallcyanidsalzen, insbesondere der Formel (II), in Gegenwart von organischen Komplexliganden b), die weder funktionalisierte Polymere, Glycidylether, Glycoside, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole, Gallensäuren oder deren Salze, Ester oder Amide, Cyclodextrine, Phosphorverbindungen, α, β -ungesättigte Carbonsäureester oder ionische oberflächen- bzw. grenzflächenaktive Verbindungen sind und 10 zwei oder mehreren komplexbildenden Komponenten c).

15 Bevorzugt werden dabei zunächst die wässrigen Lösungen des Metallsalzes (z.B. Zinkchlorid, eingesetzt im stöchiometrischen Überschuss (mindestens 50 Mol-% bezogen auf das Metallcyanidsalz)) und des Metallcyanidsalzes (z.B. Kaliumhexacyanocobaltat) in Gegenwart des organischen Komplexliganden b) (z.B. tert.-Butanol) umgesetzt, wobei sich eine Suspension bildet, die die Doppelmetallcyanid-Verbindung a) (z.B. Zinkhexacyanocobaltat), Wasser d), überschüssiges Metallsalz e), 20 und den organischen Komplexliganden b) enthält.

25 Der organische Komplexligand b) kann dabei in der wässrigen Lösung des Metallsalzes und/oder des Metallcyanidsalzes vorhanden sein, oder er wird der nach Auffällung der Doppelmetallcyanid-Verbindung a) erhaltenen Suspension unmittelbar zugegeben. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die wässrigen Lösungen und den organischen Komplexliganden b) unter starkem Rühren zu vermischen. Die gebildete Suspension wird üblicherweise anschließend mit einer Mischung aus zwei oder mehreren komplexbildenden Komponenten c) behandelt. Die Mischung aus zwei oder mehreren komplexbildenden Komponenten c) wird dabei bevorzugt in einer 30 Mischung mit Wasser und organischem Komplexliganden b) eingesetzt.

5 Anschließend erfolgt die Isolierung des Katalysators aus der Suspension durch bekannte Techniken. Die Zentrifugation oder Filtration. In einer vorzugten Ausführungsvariante wird der isolierte Katalysator anschließend mit einer wässrigen Lösung des organischen Komplexliganden b) gewaschen (z.B. durch Resuspendieren und anschließende erneute Isolierung durch Filtration oder Zentrifugation). Auf diese Weise können zum Beispiel wasserlösliche Nebenprodukte, wie Kaliumchlorid, aus dem erfindungsgemäßen Katalysator entfernt werden.

10 Bevorzugt liegt die Menge des organischen Komplexliganden b) in der wässrigen Waschlösung zwischen 40 und 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung. Weiterhin ist es vorteilhaft, der wässrigen Waschlösung eine kleine Menge der Mischung aus zwei oder mehreren komplexbildenden Komponenten c) zuzufügen, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung.

15 Außerdem ist es vorteilhaft, den Katalysator mehr als einmal zu waschen. Hierzu kann z.B. der erste Waschvorgang wiederholt werden. Bevorzugt ist es aber, für weitere Waschvorgänge nichtwässrige Lösungen zu verwenden, z.B. eine Mischung aus organischem Komplexliganden und der Mischung aus zwei oder mehreren komplexbildenden Komponenten c).

20 Der gewaschene Katalysator wird anschließend, gegebenenfalls nach Pulverisierung, bei Temperaturen von im allgemeinen 20 - 100°C und bei Drücken von im allgemeinen 0,1 mbar bis Normaldruck (1013 mbar) getrocknet.

25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren in einem Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

30 Als Alkylenoxide kommen bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid sowie deren Mischungen zum Einsatz. Der Aufbau der Polyetherketten durch Alkoxylier-

rung kann z.B. nur mit einem monomeren Epoxid durchgeführt werden oder auch statistisch oder ~~zweiseitig~~weise mit 2 oder 3 unterschiedlichen ~~monomeren~~ Epoxiden erfolgen. Näheres ist "Ullmanns Encyclopädie der industriellen Chemie", Band A21, 1992, S. 670f zu entnehmen.

5

Als aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen werden vorzugsweise Verbindungen mit (zahlenmittleren) Molekulargewichten von 18 bis 2 000 und 1 bis 8 Hydroxylgruppen eingesetzt. Beispiele werden genannt: Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Hexamethylenglykol, Bisphenol A, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Rohrzucker, abgebaute Stärke oder Wasser.

10

Vorteilhafterweise werden solche aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen eingesetzt, die z.B. durch konventionelle Alkalikatalyse aus den zuvor genannten niedermolekularen Startern hergestellt wurden und oligomere Alkoxylierungsprodukte darstellen mit (zahlenmittleren) Molekulargewichten von 200 bis 2 000.

15

Die durch die erfundungsgemäßen Katalysatoren katalysierte Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 20 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 40 bis 180°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 50 bis 150°C. Die Reaktion kann bei Gesamtdrücken von 0,0001 bis 20 bar durchgeführt werden. Die Polyaddition kann in Substanz oder einem inerten, organischen Lösungsmittel, wie Toluol und/oder THF, durchgeführt werden. Die Menge an Lösungsmittel beträgt üblicherweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpols.

20

Die Katalysatorkonzentration wird so gewählt, dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine gute Beherrschung der Polyadditionsreaktion möglich ist. Die Katalysatorkonzentration liegt im allgemeinen im Bereich von 0,0005 Gew.-% bis

25

1 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,001 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,001 bis 0,0025 Gew.-%, bezogen auf [REDACTED] Menge des herzustellenden Polyetherpolyols.

5 Die (zahlenmittleren) Molekulargewichte der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyetherpolyole liegen im Bereich von 500 bis 100.000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 1 000 bis 50 000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 2 000 bis 20 000 g/mol.

10 Die Polyaddition kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, z.B. in einem Batch- oder im Semibatchverfahren durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können wegen ihrer deutlich erhöhten Aktivität in sehr niedrigen Konzentrationen eingesetzt werden (25 ppm und weniger, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols). Werden die in Gegenwart der erfindungsgemäßen Katalysatoren hergestellten Polyetherpolyole zur Herstellung von Polyurethanen verwendet (Kunststoffhandbuch, Bd. 7, Polyurethane, 3. Aufl. 1993, S. 25-32 und 57-67), kann auf eine Entfernung des Katalysators aus dem Polyetherpolyol verzichtet werden, ohne dass die Produktqualitäten des erhaltenen Polyurethans nachteilig beeinflusst werden.

Beispiele

Katalysatorpräparation

5 Beispiel A

Herstellung eines DMC-Katalysators mit Glycerintricapronat und 2-Phosphonopropionsäuretriethylester (Katalysator A).

10 Zu einer Lösung aus 4 g (12 mmol) Kaliumhexacyanocobaltat in 70 ml destilliertem Wasser gibt man unter starkem Rühren (24 000 U/min) eine Lösung aus 12,5 g (91,5 mmol) Zinkchlorid in 20 ml destilliertem Wasser. Unmittelbar danach wird eine Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zur gebildeten Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24 000 U/min). Dann

15 wird eine Mischung aus 0,5 g Glycerintricapronat und 0,5 g 2-Phosphonopropionsäuretriethylester, 1 g tert.-Butanol und 100 g destilliertem Wasser zugegeben und 3 min gerührt (1 000 U/min). Der Feststoff wird durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit einer Mischung aus 70 g tert.-Butanol, 30 g destilliertem Wasser, 0,5 g Glycerintricapronat und 0,5 g 2-Phosphonopropionsäuretriethylester gerührt (10 000 U/min) und erneut filtriert. Abschließend wird noch einmal 10 min mit einer Mischung aus 100 g tert.-Butanol, 0,5 g Glycerintricapronat und 0,5 g 2-Phosphonopropionsäuretriethylester gerührt (10 000 U/min). Nach Filtration wird der Katalysator bei 50°C und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

20 Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,8 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 9,8 Gew.-%, Zink = 23,2 Gew.-%, tert.-Butanol = 3,0 Gew.-%, Glycerintricapronat = 11,4 Gew.-%, 2-Phosphonopropionsäuretriethylester = 16,9 Gew.-%

Beispiel B

Herstellung eines DMC-Katalysators mit einem Polypropylenglykoldiglycidylether und 2-Phosphonopropionsäuretriethylester (Katalysator B)

5

Es wurde verfahren wie in Beispiel A, jedoch wurde ein Polypropylenglykoldiglycidylether mit mittlerer Molmasse 640 und 2-Phosphonopropionsäuretriethylester anstelle von Glycerintricapronat und 2-Phosphonopropionsäuretriethylester eingesetzt.

10

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 6,8 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

15 Cobalt = 10,3 Gew.-%, Zink = 23,4 Gew.-%, tert.-Butanol = 1,3 Gew.-%,
Polypropylenglykoldiglycidylether = 20,5 Gew.-%, 2-Phosphonopropionsäure-
triethylester = 8,5 Gew.-%.

Beispiel C

20 Herstellung eines DMC-Katalysators mit einem Polyester und Cholsäure Natriumsalz (Katalysator C).

25 Es wurde verfahren wie in Beispiel A, jedoch wurde ein durch Trimethylolpropan schwach verzweigter Polyester aus Adipinsäure und Diethylenglykol, mit mittlerer Molmasse 2300 (OH-Zahl = 50 mg KOH/g) und Cholsäure Natriumsalz anstelle von Glycerintricapronat und 2-Phosphonopropionsäuretriethylester eingesetzt.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 4,8 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 12,7 Gew.-%, Zn = 25,2 Gew.-%, tert.-Butanol 7,2 Gew.-%, Polyester = 12,8 Gew.-%, Cholsäure Natriumsalz = 3,7 Gew.-%.

5 Beispiel D (Vergleich)

Herstellung eines DMC-Katalysators mit Glycerintricapronat ohne 2-Phosphono-propionsäuretriethylester (Katalysator D)

10 Zu einer Lösung aus 4 g (12 mmol) Kaliumhexacyanocobaltat in 75 ml destilliertem Wasser gibt man unter starkem Rühren (24 000 U/min) eine Lösung aus 12,5 g (91,5 mmol) Zinkchlorid in 20 ml destilliertem Wasser. Unmittelbar danach wird eine Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zur gebildeten Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24 000 U/min). Dann wird eine Mischung aus 1 g eines Glycerintricapronats (Firma Aldrich), 1 g tert.-Butanol und 100 g destilliertem Wasser zugegeben und 3 min gerührt (10 000 U/min). Der Feststoff wird durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit einer Mischung aus 70 g tert.-Butanol, 30 g destilliertem Wasser und 1 g des obigen Glycerintricapronats gerührt und erneut filtriert. Abschließend wird noch einmal 10 min mit einer Mischung aus 100 g tert.-Butanol und 0,5 g des obigen Glycerintricapronats gerührt (10 000 U/min). Nach Filtration wird der Katalysator bei 50°C und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,3 g

25

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 12,3 Gew.-%, Zink = 27,0 Gew.-%, tert.-Butanol = 7,2 Gew.-%, Glycerintricapronat = 3,7 Gew.-%.

Beispiel E (Vergleich)

Herstellung eines DMC-Katalysators mit 2-Phosphonopropionsäuretriethylester ohne Glycerintricapronat (Katalysator E)

5

Es wurde verfahren wie in Beispiel D (Vergleich), jedoch wurde 2-Phosphonopropionsäuretriethylester (Firma Fluka) anstelle des Glycerintricapronats aus Beispiel D eingesetzt.

10 Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 5,9 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 10,2 Gew.-%, Zink = 23,5 Gew.-%, tert.-Butanol = 2,3 Gew.-%, 2-Phosphonopropionsäuretriethylester = 26,1 Gew.-%.

15

Beispiel F (Vergleich)

Herstellung eines DMC-Katalysators mit Polypropylenglykoldiglycidylether ohne 2-Phosphonopropionsäuretriethylester (Katalysator F)

20

Es wurde verfahren wie in Beispiel D (Vergleich), jedoch wurde Polypropylenglykoldiglycidylether mit mittlerer Molmasse 640 (Firma Aldrich) anstelle des Glycerintricapronats aus Beispiel D eingesetzt.

25

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 6,0 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 8,7 Gew.-%, Zink = 20,2 Gew.-%, tert.-Butanol = 4,2 Gew.-%, Polypropylenglykoldiglycidylether-Ligand = 30,5 %.

30

Beispiel G (Vergleich)

Herstellung eines DMC-Katalysators mit einem Polyester ohne Cholsäure Natriumsalz (Katalysator G)

5

Es wurde verfahren wie in Beispiel D (Vergleich), jedoch wurde ein durch Trimethylolpropan schwach verzweigter Polyester aus Adipinsäure und Diethylen-glykol mit mittlerer Molmasse 2300 (OH-Zahl = 50 mg KOH/g) anstelle des Glycerintricapronats aus Beispiel D eingesetzt.

10

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 3,9 g

Elementaranalyse und Thermogravimetrische Analyse:

15 Cobalt = 12,2 Gew.-%, Zink = 25,7 Gew.-%, tert.- Butanol = 7,1 Gew.-%, Polyester = 12,3 Gew.-%.

Beispiel H (Vergleich)

Herstellung eines DMC-Katalysators mit Cholsäure Natriumsalz ohne Polyester
20 (Katalysator H)

Es wurde verfahren wie in Beispiel D (Vergleich), jedoch wurde Cholsäure Natriumsalz anstelle des Glycerintricapronats aus Beispiel D eingesetzt.

25

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 4,2 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 12,6 Gew.-%, Zink = 27,3 Gew.-%, tert.-Butanol = 10,9 Gew.-%, Cholsäure Natriumsalz = 4,3 Gew.-%

30

Herstellung von Polyetherpolyolen

Allgemeine Durchführung

5 In einem 500 ml Druckreaktor werden 50 g Polypropylenglykol-Starter (zahlenmittleres Molekulargewicht = 1 000 g/mol) und 5 mg Katalysator (25 ppm, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols) unter Schutzgas (Argon) vorgelegt und unter Rühren auf 105°C aufgeheizt. Anschließend wird Propylenoxid (ca. 5 g) auf einmal zudosiert, bis der Gesamtdruck auf 2,5 bar angestiegen ist. Weiteres Propylenoxid wird erst dann wieder zudosiert, wenn ein beschleunigter Druckabfall im Reaktor beobachtet wird. Dieser beschleunigte Druckabfall zeigt an, dass der Katalysator aktiviert ist. Anschließend wird das restliche Propylenoxid (145 g) kontinuierlich bei einem konstanten Gesamtdruck von 2,5 bar zudosiert. Nach vollständiger Propylenoxid-Dosierung und 2 Stunden Nachreaktionszeit bei 105°C werden flüchtige Anteile bei 90°C (1 mbar) abdestilliert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die erhaltenen Polyetherpolyole wurden durch Ermittlung der OH-Zahlen, der Doppelbindungsgehalte und der Viskositäten charakterisiert.

20 Der Reaktionsverlauf wurde anhand von Zeit-Umsatz-Kurven (Propylenoxid-Verbrauch [g] vs. Reaktionszeit [min]) verfolgt. Aus dem Schnittpunkt der Tangente an den steilsten Punkt der Zeit-Umsatz-Kurve mit der verlängerten Basislinie der Kurve wurde die Induktionszeit bestimmt. Die für die Katalysatoraktivität maßgeblichen Propoxylierungszeiten entsprechen dem Zeitraum zwischen Katalysatoraktivierung (Ende der Induktionsperiode) und dem Ende der Propylenoxid-Dosierung. Die Gesamtreaktionszeit ist die Summe aus Induktions- und Propoxylierungszeit.

Beispiel 1

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator A (25 ppm)

5	Induktionszeit:	100 min
	Propoxylierungszeit:	40 min
	Gesamtreaktionszeit:	140 min
	Polyetherpolyol: OH-Zahl (mg KOH/g):	29,4
		Doppelbindungsgehalt (mMol/kg): 9
10	Viskosität 25°C (mPas):	845

Beispiel 2

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator B (25 ppm)

15	Induktionszeit:	140 min
	Propoxylierungszeit:	37 min
	Gesamtreaktionszeit:	177 min
	Polyetherpolyol: OH-Zahl (mg KOH/g):	30,0
20		Doppelbindungsgehalt (mMol/kg): 7
	Viskosität 25°C (mPas):	821

Beispiel 3

25 Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator C (25 ppm)

25	Induktionszeit:	80 min
	Propoxylierungszeit:	27 min
	Gesamtreaktionszeit:	107 min

Polyetherpolyol: OH-Zahl (mg KOH/g): 30,1

Doppelbindungsgehalt (mMol/kg): 7

Viskosität 25°C (mPas): 863

5 Ohne Entfernung des Katalysators beträgt der Metallgehalt im Polyol: Zn = 5 ppm, Co = 2 ppm.

Beispiel 4 (Vergleich)

10 Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator D (25 ppm)

Induktionszeit: 166 min

Propoxylierungszeit: 291 min

Gesamtreaktionszeit: 457 min

15 Polyetherpolyol: OH-Zahl (mg KOH/g): 30,9
Doppelbindungsgehalt (mMol/kg): 8
Viskosität 25°C (mPas): 874

20 Beispiel 5 (Vergleich)

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator E (25 ppm)

Induktionszeit: 99 min

25 Propoxylierungszeit: 110 min

Gesamtreaktionszeit: 209 min

Polyetherpolyol: OH-Zahl (mg KOH/g): 29,9
Doppelbindungsgehalt (mMol/kg): 10
Viskosität 25°C (mPas): 862

Beispiel 6 (Vergleich)

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator F (25 ppm)

5	Induktionszeit:	154 min
	Propoxylierungszeit:	37 min
	Gesamtreaktionszeit:	191 min
	Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g) 30,7
		Doppelbindungsgehalt (mMol/kg): 7
10		Viskosität 25°C (mPas): 809

Beispiel 7 (Vergleich)

Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator G (25 ppm)

15	Induktionszeit:	130 min
	Propoxylierungszeit:	150 min
	Gesamtreaktionszeit:	280 min
	Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g): 29,5
20		Doppelbindungsgehalt (mMol/kg): 5
		Viskosität 25°C (mPas): 861

Beispiel 8 (Vergleich)

25 Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator H (25 ppm)

Induktionszeit:	217 min
Propoxylierungszeit:	33 min
Gesamtreaktionszeit:	250 min

Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g):	29,6
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg):	
	Viskosität 25°C (mPas):	855

5 Katalysatoren A-C, die neben tert.-Butanol zwei komplexbildende Komponenten enthalten, zeigen unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen eine höhere Aktivität als Katalysatoren D-H, die neben tert.-Butanol nur einen Komplexliganden enthalten.

10 So zeigt Katalysator A, der sowohl Glycerintricapronat als auch 2-Phosphonopropionsäuretriethylester als komplexbildende Komponenten enthält, eine wesentlich höhere Aktivität als die Katalysatoren D oder E, die Glycerintricapronat bzw. 2-Phosphonopropionsäuretriethylester als komplexbildende Komponente enthalten, insbesondere bezüglich Propoxylierungszeit.

15 Beispiele 1-3 zeigen, dass die neuen, erfundungsgemäßen DMC-Katalysatoren aufgrund ihrer deutlich erhöhten Aktivität bei der Polyetherpolyol-Herstellung in so geringen Konzentrationen eingesetzt werden können, dass auf eine Abtrennung des Katalysators aus dem Polyol verzichtet werden kann.

20

Patentansprüche

1. Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysator enthaltend
 - 5 a) eine oder mehrere Doppelmetallcyanid-Verbindungen,
 - b) einen oder mehrere von c) verschiedene, organische Komplexliganden und
 - 10 c) zwei oder mehrere von b) verschiedene komplexbildende Komponenten aus den Verbindungsklassen der funktionalisierten Polymere, ausgewählt aus der Gruppe: Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolglycidylether, Polyacrylamid, Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylsäure-co-maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvinylmethylether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol), Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure- und Maleinsäureanhydridcopolymeren, Hydroxyethylcellulose und Polyacetale, oder der Glycidylether, Glycoside, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole, Gallensäuren oder deren Salze, Ester oder Amide, Cyclodextrine, Phosphorverbindungen, α, β -ungesättigte Carbonsäureester oder ionische oberflächen- bzw. grenzflächenaktive Verbindungen.
- 20 2. DMC-Katalysator nach Anspruch 1, zusätzlich enthaltend d) Wasser und/oder e) wasserlösliches Metallsalz.
- 25 3. DMC-Katalysator nach Anspruch 1, worin die Doppelmetallcyanid-Verbindung Zinkhexacyanocobaltat(III) ist.

4. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, in der organische Komplexligand tert.-Butanol ist.

5 5. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin der Katalysator 1 bis 80 Gew.-% einer Mischung zweier oder mehrerer komplexbildenden Komponenten c) enthält.

6. Verfahren zur Herstellung eines DMC-Katalysators, enthaltend die Schritte

10

i) Umsetzung in wässriger Lösung von

15 α) Metallsalzen mit Metallcyanidsalzen

β) organischen Komplexliganden, die weder funktionalisierte Polymere, Glycidylether, Glycoside, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole, Gallensäuren oder deren Salze, Ester oder Amide, Cyclodextrine, Phosphorverbindungen, α, β -unge- sättigte Carbonsäureester noch ionische oberflächen- bzw. 20 grenzflächenaktive Verbindungen sind, und

γ) zwei oder mehreren komplexbildenden Komponenten c) gemäß Anspruch 1,

25

ii) Isolieren, Waschen und Trocknen des in Schritt i) erhaltenen Katalysators.

30

7. Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen, in Gegenwart eines oder mehrerer DMC-Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

8. Polyetherpolyole~~n~~ herstellbar nach dem Verfahren gemäß ~~2~~ Antruch 7.
9. Verwendung eines oder mehrerer DMC-Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

5



(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 27/26, (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, 31/06, C08G 65/10 AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10550

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Oktober 2000 (26.10.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
19953546.9 8. November 1999 (08.11.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OOMS, Pieter [NL/DE]; Doerperhofstrasse 16, 47800 Krefeld (DE). HOFMANN, Jörg [DE/DE]; Oldenburger Weg 10, 47829 Krefeld (DE). STEINLEIN, Christian [DE/DE]; Milanstrasse 47, 40882 Ratingen (DE). EHLERS, Stephan [DE/DE]; Pantaleonstrasse 10, 50676 Köln (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 11. Oktober 2001

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: DOUBLE METAL CYANIDE CATALYSTS FOR PRODUCING POLYETHER POLYOLS

(54) Bezeichnung: DOPPELMETALLCYANID-KATALYSATOREN FÜR DIE HERSTELLUNG VON POLYETHERPOLYOLEN

WO 01/34297 A3

(57) Abstract: The invention relates to novel double metal cyanide (DMC) catalysts for producing polyether polyols by the polyaddition of alkenyl oxides to starter compounds which have active hydrogen atoms. The catalyst contains a) double metal cyanide compounds, b) organic complex ligands which are different from c) and c) two or more complexing components from the compound classes of functionalised polymers, glycidyl ethers, glycosides, carboxylic acid esters of multivalent alcohols, bile acids or their salts, esters or amides, cyclodextrines, phosphorous compounds, α , β -unsaturated carboxylic acid esters or ionic surface-active or interfacially-active compounds. The inventive catalysts have a significantly increased activity during the polyether polyol production.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue Doppelmetallcyanid(DMC)-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen, wobei der Katalysator a) Doppelmetallcyanid-Verbindungen, b) von c) verschiedene organische Komplexliganden und c) zwei oder mehrere komplexbildende Komponenten aus den Verbindungsklassen der funktionalisierten Polymere, Glycidylether, Glycoside, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole, Gallensäuren oder deren Salze, Ester oder Amide, Cyclodextrine, Phosphorverbindungen, α , β -ungesättigten Carbonsäureester oder ionischen oberflächen- bzw. grenzflächenaktiven Verbindungen enthält. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren besitzen bei der Polyetherpolyol-Herstellung eine stark erhöhte Aktivität.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J27/26 B01B31/06 C08G65/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 16310 A (ARCO CHEM TECH NL BV ;ARCO CHEM TECH (US)) 23 April 1998 (1998-04-23) cited in the application page 8, line 8 -page 8, line 9; examples 5,6 ---	1-9
X	WO 99 19063 A (KUMPF ROBERT JOSEPH ;SCHNEIDER MICHAEL (DE); HOFMANN JOERG (DE); 0) 22 April 1999 (1999-04-22) claims 1,10 ---	1-9
P,A	WO 00 47650 A (HOFMANN JOERG ;OOMS PIETER (DE); BAYER AG (DE); GUPTA PRAMOD (DE);) 17 August 2000 (2000-08-17) claims; examples ---	-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "8" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 April 2001

Date of mailing of the international search report

11.05.01

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schwaller, J-M

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	WO 00 15337 A (HOFMANN JOERG ; OOMS PIETER (DE); BAYER AG (DE); GUPTA PRAMOD (DE)) 23 March 2000 (2000-03-23) claims; examples ---	
P,A	WO 00 47649 A (HOFMANN JOERG ; OOMS PIETER (DE); BAYER AG (DE); GUPTA PRAMOD (DE);) 17 August 2000 (2000-08-17) claims; examples ---	
P,A	EP 1 038 900 A (BAYER AG) 27 September 2000 (2000-09-27) claims; examples -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP/10550

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: **1 and 6 in the broadest possible sense** because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
See supplemental sheet FURTHER INFORMATION PCT/ISA/210

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See supplemental sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of field I.2

Claims nos: 1 and 6 in the broadest possible sense.

The relevant patent claims nos. 1 and 6 relate to a disproportionately large number of possible catalysts, of which only a small proportion is supported by the description, according to the terms of PCT Article 6.

In the present case, the patent claims lack the appropriate support to such an extent that a meaningful search encompassing the entire scope of protection sought seems impossible.

For this reason, the search focussed on the parts of the patent claims that appeared to be supported and disclosed according to the aforementioned terms, namely to the parts relating to the catalysts as given in the examples, including related homologous compounds, i.e. compounds selected from the following groups:

- i) Polyesters
- ii) Polyalkylene glycol glycidyl ethers
- iii) Carboxylic acid esters of multivalent alcohols
- iv) Bile acids or their salts
- v) Phosphorous compounds

The applicant is therefore advised that patent claims, or sections of patent claims relating to inventions for which no international search report was drafted, cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). EPO policy, when acting as an International Preliminary Examining Authority, is normally not to carry out a preliminary examination of subject matter, for which no search has been conducted. This is also the case, irrespective of whether the claims are amended following receipt of the international search report (PCT Article 19) or during any PCT Chapter II procedure whereby the applicant submits new patent claims.

The International Searching Authority found that this International Application contains several inventions or groups of inventions, as follows:

1. Claims nos: 1 and 6 (whereby c = carboxylic acid esters of multivalent alcohols and a phosphorous compound), 2-5, 7-9

Double metal cyanide compounds (DMC) – catalysts containing a) one or more double metal cyanide compounds b) one or more organic complex ligands which are different from c) and c) a carboxylic acid ester of multivalent alcohols, d) a phosphorous compound

2. Claims nos: 1 and 6 (whereby c = polyalkylene glycol glycidyl ether and a phosphorous compound), 2-5, 7-9

DMC catalyst containing a) (as above), b) (as above), c) a polyalkylene glycol glycidyl ether, d) a phosphorous compound

3. Claims nos: 1 and 6 (whereby c = polyester + bile acids or their salts), 2-5, 7-9

DMC catalyst containing a) (as above) b) (as above), c) a polyester, d) a bile acid or its salts

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9816310	A	23-04-1998	US 5714428 A AU 718775 B AU 4947297 A BR 9711169 A CA 2259312 A CN 1228039 A EP 0932445 A PL 332729 A		03-02-1998 20-04-2000 11-05-1998 17-08-1999 23-04-1998 08-09-1999 04-08-1999 11-10-1999
WO 9919063	A	22-04-1999	DE 19745120 A DE 19757574 A DE 19810269 A DE 19834573 A DE 19842382 A AU 1148599 A AU 9542598 A BR 9813034 A BR 9813040 A CN 1275096 T CN 1275929 T WO 9919062 A EP 1034035 A EP 1034036 A AU 2270599 A BR 9814402 A CN 1283136 T WO 9933562 A EP 1051253 A AU 2929199 A BR 9908594 A WO 9946042 A EP 1071509 A AU 5411899 A WO 0007721 A AU 5859299 A WO 0015336 A		15-04-1999 24-06-1999 11-05-2000 03-02-2000 23-03-2000 03-05-1999 03-05-1999 15-08-2000 15-08-2000 29-11-2000 06-12-2000 22-04-1999 13-09-2000 13-09-2000 19-07-1999 10-10-2000 07-02-2001 08-07-1999 15-11-2000 27-09-1999 14-11-2000 16-09-1999 31-01-2001 28-02-2000 17-02-2000 03-04-2000 23-03-2000
WO 0047650	A	17-08-2000	DE 19905611 A DE 19913260 A DE 19920937 A AU 2294300 A AU 2294400 A WO 0047649 A BR 0001405 A EP 1038900 A JP 2000281772 A		17-08-2000 28-09-2000 09-11-2000 29-08-2000 29-08-2000 17-08-2000 28-11-2000 27-09-2000 10-10-2000
WO 0015337	A	23-03-2000	DE 19842383 A AU 5859399 A		23-03-2000 03-04-2000
WO 0047649	A	17-08-2000	DE 19905611 A AU 2294300 A AU 2294400 A WO 0047650 A		17-08-2000 29-08-2000 29-08-2000 17-08-2000
EP 1038900	A	27-09-2000	DE 19913260 A AU 2294400 A BR 0001405 A		28-09-2000 29-08-2000 28-11-2000

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 00/10550

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1038900	A	WO 0047650 A JP 2000281772 A	17-08-2000 10-10-2000

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 B01J27/26 B01J31/06 C08G65/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01J C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98 16310 A (ARCO CHEM TECH NL BV ;ARCO CHEM TECH (US)) 23. April 1998 (1998-04-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 8, Zeile 8 -Seite 8, Zeile 9; Beispiele 5,6 ---	1-9
X	WO 99 19063 A (KUMPF ROBERT JOSEPH ;SCHNEIDER MICHAEL (DE); HOFMANN JOERG (DE); O) 22. April 1999 (1999-04-22) Ansprüche 1,10 ---	1-9
P, A	WO 00 47650 A (HOFMANN JOERG ;OOMS PIETER (DE); BAYER AG (DE); GUPTA PRAMOD (DE);) 17. August 2000 (2000-08-17) Ansprüche; Beispiele ---	-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. April 2001	11.05.01
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Bevoilsmächtigter Bediensteter Schwaller, J-M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGEGENENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	WO 00 15337 A (HOFMANN JOERG ; OOMS PIETER (DE); BAYER AG (DE); GUPTA PRAMOD (DE)) 23. März 2000 (2000-03-23) Ansprüche; Beispiele ----	
P,A	WO 00 47649 A (HOFMANN JOERG ; OOMS PIETER (DE); BAYER AG (DE); GUPTA PRAMOD (DE);) 17. August 2000 (2000-08-17) Ansprüche; Beispiele ----	
P,A	EP 1 038 900 A (BAYER AG) 27. September 2000 (2000-09-27) Ansprüche; Beispiele -----	

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr. 1 und 6 in der breitesten Fassung weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210

3. Ansprüche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.

Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Ansprüche Nr.: 1 und 6 in der breitesten Fassung

Die geltenden Patentansprüche 1 bzw. 6 beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Katalysatoren, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Art. 6 PCT auf die Beschreibung stützen.

Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint.

Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbar erscheinen, nämlich die Teile betreffend, die Katalysatoren wie sie in den Ausführungsbeispielen angegeben sind, einschließlich nahverwandter homologer Verbindungen, d.h. Verbindungen ausgewählt aus der Gruppen:

- i) Polyester
- ii) Polyalkylenglykolglycidylether,
- iii) Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole
- iv) Gallensauren oder deren salzen,
- v) Phosphorverbindungen.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1 bzw. 6 (wobei c = Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole + Phosphorverbindung), 2-5, 7-9

Doppelmetallcyanid (DMC)- Katalysator enthaltend a) eine oder mehrere Doppelmetallcanid-Verbindungen, b) einen oder mehrere von c) verschiedene, organische Komplexliganden, c) ein Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole, d) eine Phosphorverbindung

2. Ansprüche: 1 bzw. 6 (wobei c = Polyalkylen glykoldiglycidylether + Phosphorverbindung), 2-5, 7-9

DMC-Katalysator enthaltend a) (wie oben), b) (wie oben), c) ein Polyalkylen glykoldiglycidylether, d) eine Phosphorverbindung

3. Ansprüche: 1 bzw. 6 (wobei c = Polyester + Gallensaure oder deren Salze), 2-5, 7-9

DMC-Katalysator enthaltend a) (wie oben), b) (wie oben), c) ein Polyester, d) eine Gallensaure oder deren Salze

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9816310 A	23-04-1998	US	5714428 A	03-02-1998
		AU	718775 B	20-04-2000
		AU	4947297 A	11-05-1998
		BR	9711169 A	17-08-1999
		CA	2259312 A	23-04-1998
		CN	1228039 A	08-09-1999
		EP	0932445 A	04-08-1999
		PL	332729 A	11-10-1999
WO 9919063 A	22-04-1999	DE	19745120 A	15-04-1999
		DE	19757574 A	24-06-1999
		DE	19810269 A	11-05-2000
		DE	19834573 A	03-02-2000
		DE	19842382 A	23-03-2000
		AU	1148599 A	03-05-1999
		AU	9542598 A	03-05-1999
		BR	9813034 A	15-08-2000
		BR	9813040 A	15-08-2000
		CN	1275096 T	29-11-2000
		CN	1275929 T	06-12-2000
		WO	9919062 A	22-04-1999
		EP	1034035 A	13-09-2000
		EP	1034036 A	13-09-2000
		AU	2270599 A	19-07-1999
		BR	9814402 A	10-10-2000
		CN	1283136 T	07-02-2001
		WO	9933562 A	08-07-1999
		EP	1051253 A	15-11-2000
		AU	2929199 A	27-09-1999
		BR	9908594 A	14-11-2000
		WO	9946042 A	16-09-1999
		EP	1071509 A	31-01-2001
		AU	5411899 A	28-02-2000
		WO	0007721 A	17-02-2000
		AU	5859299 A	03-04-2000
		WO	0015336 A	23-03-2000
WO 0047650 A	17-08-2000	DE	19905611 A	17-08-2000
		DE	19913260 A	28-09-2000
		DE	19920937 A	09-11-2000
		AU	2294300 A	29-08-2000
		AU	2294400 A	29-08-2000
		WO	0047649 A	17-08-2000
		BR	0001405 A	28-11-2000
		EP	1038900 A	27-09-2000
		JP	2000281772 A	10-10-2000
WO 0015337 A	23-03-2000	DE	19842383 A	23-03-2000
		AU	5859399 A	03-04-2000
WO 0047649 A	17-08-2000	DE	19905611 A	17-08-2000
		AU	2294300 A	29-08-2000
		AU	2294400 A	29-08-2000
		WO	0047650 A	17-08-2000
EP 1038900 A	27-09-2000	DE	19913260 A	28-09-2000
		AU	2294400 A	29-08-2000
		BR	0001405 A	28-11-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1038900 A		WO 0047650 A JP 2000281772 A	17-08-2000 10-10-2000

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

OTHER: holds between words

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.